

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JP S49(1974)-32676(B)

Abstract

This reference relates to a process for producing polyester, wherein colorless polyester is produced at a high degree of polymerization in a short time. This process for producing polyester is characterized in that as the catalyst, at least one aluminum compound selected from an aluminum diketone salt, oxyamine salt, oxyketone salt, keto-acid salt, oxy acid salt, amino acid salt, diamine salt, thiocarbamate, mercaptobenzothiazole salt, xanthogenate, chloride, acetate and alkoxide, and at least one alkaline metal compound selected from an alkaline metal, alkoxide, hydroxide, inorganic acid salt, and organic acid salt, are used together. In Example 1, PET is polymerized by using sodium methoxide and aluminum acetyl acetate.

⑤ Int. Cl.

C 08 g 17/08
C 08 g 17/013
B 01 j 11/00

⑥ 日本分類

25(5)D 12
26(5)D 101.21
13(9)G 421.1

⑦ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑧ 特許出願公告

昭49—32676

⑨ 公告 昭和49年(1974)9月2日

発明の数 1

(全3頁)

1

⑩ ポリエステルの製造法

⑪ 特 願 昭45-104570

⑫ 出 願 昭45(1970)11月27日

⑬ 発 明 者 富田耕右

宇治市宇治野神1

問 井田宏明

宇治市宇治山本69の13

同 的場浩

宇治市宇治戸の内5

⑭ 出 願 人 ユニチカ株式会社

尼崎市東本町1の50

⑮ 代 理 人 弁理士 児玉雄三

発明の詳細な説明

本発明はポリエステル(1)の製造法に関するものであつて、特にテレフタル酸の低級アルキルエステルとアルキレングリコール、あるいはテレフタル酸のビス- α -ヒドロキシ低級アルキルエステル、あるいはこれらと少なくとも一種の他の第三成分とから高重合度のポリアルキレンテレフタレートまたはこれを主体とするポリエステルを製造するに新規なる触媒として後に詳記するようなアルミニウム化合物とアルカリ土類金属化合物(アルカリ土類金属単体を含む、以下同じ)とを併用することを特徴とするポリエステルの製造法に係るものであり、その目的は高重合度で着色のないポリエステルを短時間で製造することにある。

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートおよびこれを主体とする共重合ポリエステルは現在工業的に大量に製造されており、繊維およびフィルムなどとして広く用いられている。

一般にポリエチレンテレフタノートの製造は、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとからエステル交換反応によつてビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低重合体を得る第一段階と、これを更に重縮合

させる第二段階とから成つており、第一段階は比較的低温で行なえるが、第二段階の重縮合反応はかなり高温下の苛酷な条件で行なう必要がある。したがつて重縮合反応時には副反応が起こりやすく、往々にして分解現象や着色現象などが観察されるものであり、これら有害な副反応は触媒の種類によるところが大きいようである。したがつて触媒の選択は非常に限られたものとなり、このようなことは特に高重合度のポリエステルを製造の対象とする場合に重大な問題となる。

本発明者らはかかる観点から種々研究の結果、後に詳記するようなアルミニウム化合物とアルカリ土類金属化合物とを触媒として使用すると高重合度で着色の無いポリエステルが短時間で容易に得られることを見出し本発明に到達したものである。

ポリエステル合成の触媒としては従来から多くの金属化合物が有用であるとして知られている。たとえばアンチモン、鉛などの酸化物、亜鉛、コバルト、マンガンなどの酢酸塩、有機チタネートなどが有効な触媒として多数の特許、研究報告などで公になつている。

アルカリ土類金属化合物は古くからエステル交換反応触媒としてよく知られているが、かなり大量に使用する必要があり、また重縮合触媒としてはほとんど能力のないことが知られている。

これに対してアルミニウム化合物の触媒性はほとんど知られていない。酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミン酸アルカリ金属塩などを試みた報告がある程度であり、しかもその効果は前述の他の金属化合物類と比較するとかなり劣ることが見い出されている。また特許明細書にはアルミニウム金属単体を用いるものもあるが、これも実用上はほとんど問題にならないものである。先に本発明者らはアルミニウム化合物でもキレート化合物にはすぐれた触媒効果が現われることを見い出しているが、さらにかかるアルミニウム

(2)

特公 昭49-32676

3

化合物とアルカリ土類金属化合物とを共存せしめるとそれぞれ単独の場合からは想像できないようなすぐれた効果が得られることを見出したのである。

すなわち重縮合触媒として後に詳記するアルミニウム化合物を使用する場合にアルカリ土類金属化合物を共存せしめると著しく反応時間を短縮することが可能になり容易に高重合度に達せしめることができる。この際アルミニウム化合物が存在せずアルカリ土類金属化合物のみではほとんど重合度上昇効果はないのである。

すなわちこの効果はそれぞれ単独の場合の効果を単に加算したものとは考えられないものであり、さらに注目されることは通常活性の高い触媒はポリマーの分解反応も促進しやすいものであるが本発明の触媒系は高活性にもかかわらず分解反応を促進することが非常に少なく、末端カルボキシル基数（分解の多いほど末端のカルボキシル基数は増加する）の少ない、色調のすぐれた（着色がない）ポリマーを与えることである。

このように本発明はポリエステル製造の触媒としてアルミニウム化合物とアルカリ土類金属化合物とを併用するところにあるが、本発明にいうアルミニウム化合物としてはキレート化合物を使用するのがよい。すなわち、いわゆる分子内錯塩型のキレート化合物がよく、たとえばアセチルアセトン塩のようなジケトン塩、オキシシンのようなオキシアミン塩、サリチルアルデヒド塩のようなオキシケトン塩、ビルビン酸塩のようなケト酸塩、乳酸塩、サリチル酸塩のようなオキシ酸塩、グリシン塩のようなアミノ酸塩、ジピリジル塩のようなジアミン酸、およびチオカルバミン酸塩、メルカプトベンゾチアゾール塩、キサントゲン酸塩などのようにS原子を配位原子として有するものなど各種のものがある。またキレート化合物以外にも塩化アルミニウムのような無機酸塩や酢酸塩のようなカルボン酸塩、アルコキシドなどを使用することもできる。また本発明に使用するアルカリ土類金属化合物としてはアルカリ土類金属の単体、アルコキシド、有機酸塩、無機酸塩、水酸化

物など極めて多くのものを使用することができる。これらのアルミニウム化合物とアルカリ土類金属化合物とを触媒としてテレフタル酸の低級アルキルエステルとアルキレングリコール、あるいは

4

これらと少なくとも一種の他の第三成分とから高重合度のポリエステルを製造する方法が本発明の特徴とするところであるが、またさらに他の方法によつて得られたジカルボン酸のビスアルキレングリコールエステル、あるいはそのオリゴマー、たとえばビス-β-ヒドロキエチルテレフタレートの主原料として高重合度のポリエステルを製造する際にも本発明の方法が有利に適用できることはいふまでもない。

かかるアルミニウム化合物およびアルカリ土類金属化合物の使用量はそれぞれ原料エステル1モル当り 1×10^{-5} ～ 1×10^{-4} モル程度が好ましい。これ以上では効果が低下するばかりか着色するようになり、これ以下では効果が乏しい。また本発明の触媒の使用に当り、重縮合反応に移る際にリン化合物などを添加するのもよく、このような手段によりその効果をさらに高めることができるのである。

本発明のポリエステルの第三成分とはイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの二塩基酸、p-オキシ安息香酸、オキシピバリン酸などのオキシ酸、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトルなどのポリオールなどを始めとする多官能性化合物の他、多積添加剤類などをも総称するものである。

以上詳細に述べたように、本発明の触媒を使用することにより高重合度で着色の無いポリエステルを極めて容易に製造することができる。さらに実施例について本発明の実施態様を説明するが、本発明がこれらに限定されるものでないことはいふまでもない。なお、実施例中における(7)（固有粘度）はフェノール（50）：四塩化エタン

（50）混合物を溶媒として温度20℃で測定した値であり、ポリマーの色調は溶融時におけるものである。

実施例 1

ジメチルテレフタレート1モル、エチレングリコール2モル、酢酸マグネシウム 3×10^{-4} モル、アセチルアセトンアルミニウム 1×10^{-4} モルを蒸留塔のついた反応器に入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら180～210℃で5時間加熱した。エステル交換反応により生成したメタノールを除去し、生成物（エステル交換反応率98%以上）

(9)

特公 昭49-32676

5

を重縮反応器に移し、283℃に昇温しながら次第に減圧し、最終的に0.1mmHgとして攪拌しながら、3時間重縮合せしめた。得られたポリマーは無色であり、 η は1.00であつた。

比較のためにアセチルアセトンアルミニウムを加えずにそのまま同じ条件で反応を行なつたところ、得られたポリマーは無色ではあるが η は0.51に過ぎなかつた。また酢酸マグネシウムの代りに典型的なポリエステル合成触媒である酢酸亜鉛 1×10^{-4} モル（それぞれ単独では酢酸マグネシウム 3×10^{-4} モルよりもむしろ活性は大である。を使用して同じ条件で反応を進めたところ得られたポリマーは無色には近いが η は0.68に過ぎなかつた。

実施例 2

ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート1モルにヒドロキシキノリンアルミニウム 3×10^{-4} モル、酢酸カルシウム 5×10^{-3} モルを加え、283℃に加熱しながら徐々に減圧し、真空度を0.1mmHg以下にまで上げて攪拌しながら3時間重縮合せしめた。得られたポリマーは無色であり η は1.12であつた。比較のために酢酸カルシウムを加えずに上記反応を行なつたところ、得られたポリマーは無色ではあるが η は0.84に過ぎなかつた。また酢酸カルシウムだけでは無触媒とほとんど変らなかつた。

実施例 3

実施例1におけるアセチルアセトンアルミニウムおよび酢酸マグネシウムの代りに塩化ストロンチウム 4×10^{-4} モル、サリチルアルデヒドアルミニウム 7×10^{-5} モル、炭酸バリウム 5×10^{-4} モル、塩化アルミニウム 1×10^{-4} モルの各組み合わせを使用する系について実施例1と同様にしてエステル交換反応および重縮合反応を行なつた。エステル交換反応率は98%以上であり、得られたポリマーは無色で、 η はそれぞれ0.97、1.05であつた。

実施例 4

実施例2におけるヒドロキシキノリンアルミニウム-酢酸カルシウムの代りにジベンゾイルメタノールアルミニウム 1×10^{-4} モル、炭酸マグネシウ

6

ム 1×10^{-4} モル、乳酸アルミニウム 2×10^{-4} モル、水酸化カルシウム 5×10^{-3} の各組み合わせにより実施例2と同様にして重縮合反応を行なつたところ、得られたポリマーはいずれも無色であり、 η はそれぞれ1.04、1.08であつた。

実施例 5

ジメチルテレフタレート0.9モル、p-(β -ヒドロキシエトキシ)安息香酸メチル0.1モル、エチレングリコール2モル、メルカプトベンゾチアゾールアルミニウム 1×10^{-4} モル、バリウムグリコキシド 8×10^{-4} モルを190℃で攪拌しながら5時間加熱して生成するメタノールを除去した（エステル交換反応率98%以上）。さらに250℃で30分間加熱し過剰のエチレングリコールを留出させた。次いでリン酸 1×10^{-4} モルを加え、270℃に昇温し、徐々に減圧しながら1mmHg以下とし、3時間重縮合せしめた。得られた共重合物は無色であり、 η は0.98、融点は240℃であつた。

⑤特許請求の範囲

1 テレフタル酸の低級アルキルエステルとアルキレングリコール、あるいはテレフタル酸のビス- ω -ヒドロキシ低級アルキルエステル、あるいはこれらと少なくとも一種の他の第三成分とからポリアルキレンテレフタートまたはこれを主体とするポリエステルを製造する際に触媒としてアルミニウムのジケトン塩、オキシアミン塩、オキシケトン塩、ケト酸塩、オキシ酸塩、アミノ酸塩、ジアミン塩、チオカルバミン酸塩、メルカプトベンゾチアゾール塩、キサントゲン酸塩、塩化物、酢酸塩、アルコキシドから選ばれた一種以上のアルミニウム化合物とアルカリ土類金属化合物とをそれぞれ原料エステル1モル当り 1×10^{-5} ～ 1×10^{-3} モルの使用量で併用することを特徴とするポリエステルの製造法。

⑥引用文献

米国特許 3528946
米国特許 3533973
英国特許 1087552